

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-136657

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B29C 49/06
B29C 49/08
B29C 49/22
B32B 27/00
B65D 1/09
// B29K 67:00
B29L 9:00
B29L 22:00

(21)Application number : 2001-336601

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.2001

(72)Inventor : NAKAJIMA JUNJI

KATO KIMIFUMI

MATSUKURA YOSHIHIRO

(54) MULTILAYERED CONTAINER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayered container excellent in gas barrier properties, heat resistance, molding processability, transparency and durability, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: In the multilayered container including a polyglycol acid layer and a thermoplastic polyester resin layer, the polyglycol acid is a gas barrier resin and a thermoplastic polyester resin layer forms the inner and outer layers in the body part or bottom part of the container and an intermediate layer comprising at least one polyglycol acid layer is embedded in the thermoplastic polyester resin layer and an opening end part is formed only of the thermoplastic polyester resin layer and the body part is biaxially oriented to form a multilayered container having heat resistance withstanding hot fill under a condition of 93°C and 20 sec. The multilayered container manufacturing method is also disclosed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-136657

(P2003-136657A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51)Int.Cl.⁷

B 32 B 27/36
B 29 C 49/06
49/08
49/22
B 32 B 27/00

識別記号

F I

マークド(参考)

B 32 B 27/36
B 29 C 49/06
49/08
49/22
B 32 B 27/00

3 E 0 3 3
4 F 1 0 0
4 F 2 0 8

B 32 B 27/00

H

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-336601(P2001-336601)

(22)出願日

平成13年11月1日 (2001.11.1)

(71)出願人 000001100

吳羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72)発明者 中島 順司

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 吳
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター
内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層容器及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガスバリア性、耐熱性、成形加工性、透明性、耐久性に優れた多層容器とその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層とを含む多層容器であって、ポリグリコール酸がガスバリア性樹脂であり、胴部及び底部において、熱可塑性ポリエステル樹脂層が内外層を形成しており、胴部及び底部において、少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込まれており、開口端部が熱可塑性ポリエステル樹脂層のみから形成されており、胴部が二軸配向されており、かつ、93°C 20秒間の条件下でのホットフィルに耐える耐熱性を有している多層容器、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層とを含む多層容器であって、
(a) ポリグリコール酸が、式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位を60重量%以上の割合で含有し、かつ、JIS K-7126に準拠して温度23℃と相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下のガスバリア性樹脂であり、(b) 多層容器の胴部及び底部において、熱可塑性ポリエステル樹脂層が内外層を形成しており、(c) 多層容器の胴部及び底部において、少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込まれており、(d) 多層容器の開口端部が熱可塑性ポリエステル樹脂層のみから形成されており、(e) 多層容器の胴部が二軸配向されており、かつ、(f) 多層容器が93℃、20秒間の条件下でのホットフィルに耐える耐熱性を有していることを特徴とする多層容器。

【請求項2】 多層容器の開口端部の熱可塑性ポリエステル樹脂層が結晶化されている請求項1記載の多層容器。

【請求項3】 多層容器の胴部が二軸配向された状態で熱固定されている請求項1記載の多層容器。

【請求項4】 多層容器の胴部がヘーズ値4.0%以下の透明性を有している請求項1記載の多層容器。

【請求項5】 中間層が少なくとも2層のポリグリコール酸層からなる請求項1記載の多層容器。

【請求項6】 多層容器の胴部及び底部が、(i)熱可塑性ポリエステル樹脂/ポリグリコール酸/熱可塑性ポリエステル樹脂、または(ii)熱可塑性ポリエステル樹脂/ポリグリコール酸/熱可塑性ポリエステル樹脂/ポリグリコール酸/熱可塑性ポリエステル樹脂からなる層構成を有している請求項1記載の多層容器。

【請求項7】 热可塑性ポリエステル樹脂が、热可塑性芳香族ポリエステル樹脂である請求項1記載の多層容器。

【請求項8】 热可塑性芳香族ポリエステル樹脂が、ポリチレンテレフタレート(PET)、1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合成分とする非晶性ポリチレンテレフタレート共重合体(PETG)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、及びポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体(PCTA)からなる群より選ばれる少なくとも1種の热可塑性芳香族ポリエステル樹脂である請求項7記載の多層容器。

【請求項9】 热可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートであって、かつ、多層容器の胴部が二軸配向された状態で熱固定されている請求項1記載の多層容器。

【請求項10】 热可塑性ポリエステル樹脂が、ナノコンポジット用クレーを含有している熱可塑性ポリエステル樹脂組成物である請求項1記載の多層容器。

【請求項11】 ポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル層との間に接着剤層が介在している請求項1記載の多層容器。

【請求項12】 接着剤層が、乾燥剤を含有している請求項1記載の多層容器。

【請求項13】 多層容器の胴部及び底部において、リグラインド層をさらに含んでいる請求項1記載の多層容器。

【請求項14】 少なくともポリグリコール酸と熱可塑性ポリエステル樹脂とを共射出して有底の多層プリフォームを形成し、次いで、該多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形して多層容器を製造する方法であって、(I) ポリグリコール酸として、式(1)

【化2】



で表される繰り返し単位を60重量%以上の割合で含有し、かつ、JIS K-7126に準拠して温度23℃と相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下のガスバリア性樹脂を使用し、(II)複数台の射出シリンダを有する成形機を用いて、单一のプリフォーム金型キャビティ内に、一回の型締め動作で、1つのゲートを通して溶融した各樹脂を逐次成形法または同時成形法により共射出することにより、(A)内外層が熱可塑性ポリエステル樹脂層であり、(B)少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込まれており、(C)開口端部が熱可塑性ポリエステル樹脂層のみとなり、(D)その他の部分が3層以上の多層構成を有する有底の多層プリフォームを作製し、(III)必要に応じて、多層プリフォームの開口端部を加熱処理して熱可塑性ポリエステル樹脂層を結晶化させ、そして、(IV)多層プリフォームを延伸可能な温度に調整した後、ブロー成形用金型キャビティ内に挿入し、加圧流体を吹き込んで延伸ブロー成形を行なうことを特徴とする多層容器の製造方法。

【請求項15】 工程(II)において、同時成形法により多層プリフォームを作製し、その際、各々の溶融温度及び剪断速度 100 sec^{-1} で測定したポリグリコール酸の溶融粘度(η_p)に対する熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度(η_t)の比(η_t/η_p)が1以下となるように、共射出時の各樹脂の溶融粘度を制御する請求項1

4記載の製造方法。

【請求項16】 工程(II)において、逐次成形法により多層プリフォームを作製し、その際、溶融した各樹脂の射出シリングからの射出のタイミングをずらして、連続的かつ交互に射出することにより、先に射出した熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層に、後から射出したポリグリコール酸を中間層に形成させた多層プリフォームを作製する請求項14記載の製造方法。

【請求項17】 工程(II)において、逐次成形法により多層プリフォームを作製し、その際、溶融した各樹脂の射出シリングからの射出のタイミングをずらして、先ず熱可塑性ポリエステル樹脂を射出し、途中からポリグリコール酸を射出して、両樹脂を同時かつ連続的に射出することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層に、ポリグリコール酸を中間層に形成させた多層プリフォームを作製する請求項14記載の製造方法。

【請求項18】 工程(III)において、多層プリフォームの開口端部を加熱処理して熱可塑性ポリエステル樹脂層を結晶化度25%以上に結晶化させる請求項14記載の製造方法。

【請求項19】 工程(IV)において、軸方向に1.5～3倍、周方向に3～5倍の倍率で二軸延伸ブロー成形する請求項14記載の製造方法。

【請求項20】 工程(IV)において、金型温度を100～165℃に加熱しておき、延伸ブロー成形と同時に、二軸配向された多層容器の胴部の熱固定を行なう請求項14記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層とを含む多層容器に関し、さらに詳しくは、熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が埋め込まれた構造を有し、ガスバリア性、耐熱性、成形加工性、透明性、耐久性に優れた多層容器に関する。また、本発明は、共射出延伸ブロー成形法により、該多層容器を製造する方法に関する。本発明の多層容器は、その特性を生かして、例えば、炭酸ガス入りの果汁飲料、乳酸飲料、ビール、ワイン、醤油、ソース、ジャム、ゼリー、スープ、サラダオイルなどの飲料・食品用容器として好適である。

【0002】

【従来技術】近年、各種飲料及び食品用容器として熱可塑性樹脂製のブロー成形容器が開発されている。現在では、このようなブロー成形容器として、ポリエチレンテレフタレート(PET)からなる単層のPETボトルが汎用されている。

【0003】しかし、PETボトルは、酸素の影響を受けやすい内容物の容器としては不充分であり、ガスバリア性の確保が必要となる。炭酸飲料の場合には、炭酸ガ

スバリア性も要求される。また、ジャム、ゼリー、果実ソースなどの液状食品をブロー成形容器に充填する場合、一般に、ホットフィル(熱間充填)が行なわれている。炭酸ガス入りの果汁飲料や乳酸飲料などでも、ブロー成形容器に充填する場合、熱水シャワーによる加熱殺菌が行なわれている。そのため、ブロー成形容器には、熱と圧力に耐える特性が要求されている。以上のことから明らかなように、ブロー成形用器には、高度のガスバリア性とホットフィルに耐える耐熱性を有することが求められている。

【0004】ブロー成形容器のガスバリア性を改善するために、中間層にガスバリア性樹脂層を配置した多層容器をブロー成形法により成形する方法が幾つか提案されている。

【0005】特開昭56-64839号公報には、外層及び内層がPET層からなり、中間層がメタキシレン基含有ポリアミド樹脂から構成された多層構造の容器前駆成形体を形成し、次いで、該容器前駆成形体を二軸延伸ブロー成形して多層容器を製造する方法が提案されている。

【0006】特開昭57-128516号公報には、少なくとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有するブロー成形容器であって、少なくとも胴部肉薄部が3層以上の多層構造を有し、少なくとも口部開口端部が单一構造を有し、かつ、少なくとも胴部肉薄部が二軸配向した多層構造を有するブロー成形容器が開示されている。該公報には、内外層と口部開口端部とを構成する熱可塑性樹脂としてPETが、中間層としてEVOHやメタキシレン基含有ポリアミド樹脂が記載されている。

【0007】特開昭62-199425号公報には、PETからなる内外層とガスバリア性樹脂からなる少なくとも1個の中間層とを含む多層予備成形品を、熱固定温度に維持された金型内にて二軸延伸ブロー成形を行なうと共に、ブロー成形体の熱処理を行い、かかる後、ブロー成形体を冷却して金型から取り出す二軸延伸容器の製造方法が開示されている。該公報には、ガスバリア性樹脂として、EVOHとキシレン基含有ポリアミド樹脂を用いた実施例が示されている。

【0008】既に、例えば、PET/EVOH/PE、PET/MXD6/PETなどの層構成を有する共射出延伸ブロー成形法により多層容器は、例えば、ビールやワイン用容器として、1990年代から市販されている。

【0009】しかし、EVOHは、融点と熱分解温度が近いこと、溶融粘度が高いことなどから、PETと組み合わせて共射出延伸ブロー成形することは、かなり困難である。即ち、2つの樹脂の適正成形温度が大きく異なっているため、共射出延伸ブロー成形の条件設定が困難である。例えば、高温射出時には、EVOHが架橋(ゲル化)して溶融粘度が高くなり、その結果、流動状態が

不安定になる。そのため、中間層となるEVOH層は、厚みのバラツキが大きくなったり、打ち込み高さ（ボトル底部からEVOH層の先端部までの高さ）の不良やバラツキが避けられず、ガスバリア性が不足したり、外観不良となりやすい。

【0010】一方、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂として代表的なMXD6ナイロンは、融点がPETの融点に近いため、PETとの組み合わせで極めて良好な共射出成形性を示す。また、両樹脂は、ガラス転移温度が近似しているため、延伸ブロー成形時の適正成形温度の設定が容易である。しかし、MXD6ナイロンは、EVOHに比べてガスバリア性がそれほど良好ではないため、MXD6ナイロンを中間層とするブロー成形用器は、長期間にわたって酸素バリア性が要求される用途や高度のガスバリア性が要求される用途には適していない。

【0011】特開昭61-47337号公報には、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを重縮合して得られた樹脂とグリコリドを開環重合して得られた樹脂を種々の重量比で混合し、さらに、混合物を溶融重合して得られた高ガスバリア性重合物（HBR）を製造し、次いで、これらのHBRとPETを用いて、共射出延伸ブロー成形法により、PET/HBR/PETからなる層構成の多層ボトルを製造する方法が開示されている。しかし、該公報に示されているHBRの酸素ガスバリア性は、最も良いものでも、25°Cで測定した酸素ガス透過係数（PO₂）が $2.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 程度であり、充分に高いものではない。また、該公報には、ホットフィルに耐える耐熱性のブロー成形容器について、具体的な開示はない。

【0012】特開平10-138371号公報には、ポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有するガスバリア性多層中空容器が開示されている。該公報には、多層押出ブロー成形法や多層インジェクションブロー成形法などにより多層中空容器を製造する方法が記載されている。該公報には、具体的に、共射出延伸ブロー成形法により、内外層がPET層であり、ポリグリコール酸層からなる中間層が接着剤層を介して配置された構造を有する多層中空容器を製造した実施例が示されている。しかし、該公報に記載の共射出延伸ブロー成形法による多層中空容器は、共射出延伸ブロー成形条件、ガスバリア性、耐久性、耐熱性、成形加工性などの点でさらなる改良が必要である。より具体的には、環境条件下で分解し易いポリグリコール酸層を確実に熱可塑性樹脂層中に埋め込んで耐久性を向上させること、ガスバリア性を向上させること、ホットフィルに耐える耐熱性を付与することなどが課題として挙げられる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガス

バリア性、耐熱性、成形加工性、透明性、耐久性に優れた多層容器とその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明者らは、前記課題を解決するために銳意研究した結果、少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層とを含む多層容器であって、ガスバリア性に優れたポリグリコール酸を中間層として熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に完全に埋め込んで、加水分解等からポリグリコール酸層を保護するとともに、熱可塑性ポリエステル樹脂の種類や共射出延伸ブロー成形における成形条件を選択することにより、高度のガスバリア性とホットフィルに耐える耐熱性を有し、透明性にも優れた多層容器が得られることを見出した。

【0015】ポリグリコール酸と熱可塑性ポリエステル樹脂とを組み合わせて用いることにより、共射出成形時の各樹脂の溶融粘度の関係を適正に設定することが可能であり、また、延伸ブロー成形時の温度条件や延伸倍率なども好適な範囲を設定することが可能であることを見出した。さらに、熱可塑性ポリエステル樹脂としてPETを用いる場合など、延伸ブロー成形時に容器胴部の二軸配向を熱固定することにより、耐熱性を顕著に向上させることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、少なくともポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエステル樹脂層とを含む多層容器であって、(a) ポリグリコール酸が、式(1)

【0017】

【化3】



【0018】で表される繰り返し単位を60重量%以上の割合で含有し、かつ、JIS K-7126に準拠して温度23°Cと相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $5.0 \times 10^{-14} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ 以下のガスバリア性樹脂であり、(b) 多層容器の胴部及び底部において、熱可塑性ポリエステル樹脂層が内外層を形成しており、(c) 多層容器の胴部及び底部において、少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込まれており、(d) 多層容器の開口端部が熱可塑性ポリエステル樹脂層のみから形成されており、(e) 多層容器の胴部が二軸配向されており、かつ、(f) 多層容器が93°C、30秒間の条件下でのホットフィルに耐える耐熱性を有していることを特徴とする多層容器が提供される。

【0019】また、本発明によれば、少なくともポリグリコール酸と熱可塑性ポリエステル樹脂とを共射出して有底の多層アリフォームを形成し、次いで、該多層アリ

フォームを二軸延伸ブロー成形して多層容器を製造する方法であって、(I)ポリグリコール酸として、式(1)

【0020】

【化4】



【0021】で表される繰り返し単位を60重量%以上の割合で含有し、かつ、JIS K-7126に準拠して温度23°Cと相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が 5.0×10^{-14} ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)以下のガスバリア性樹脂を使用し、(II)複数台の射出シリンダを有する成形機を用いて、単一のプリフォーム金型キャビティ内に、一回の型締め動作で、1つのゲートを通して溶融した各樹脂を逐次成形法または同時成形法により共射出することにより、(A)内外層が熱可塑性ポリエステル樹脂層であり、(B)少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込まれております、(C)開口端部が熱可塑性ポリエステル樹脂層のみからなり、(D)その他の部分が3層以上の多層構成を有する有底の多層プリフォームを作製し、(III)必要に応じて、多層プリフォームの開口端部を加熱処理して熱可塑性ポリエステル樹脂層を結晶化させ、そして、(IV)多層プリフォームを延伸可能な温度に調整した後、ブロー成形用金型キャビティ内に挿入し、加圧流体を吹き込んで延伸ブロー成形を行なうことを特徴とする多層容器の製造方法が提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】1. ポリグリコール酸
本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0023】

【化5】

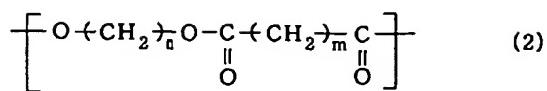


【0024】で表わされる繰り返し単位を含有する単独重合体または共重合体である。ポリグリコール酸中の式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上であり、その上限は、100重量%である。式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリア性や耐熱性が低下する。

【0025】ポリグリコール酸には、式(1)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位として、例えば、下記式(2)乃至(6)で表わされる少なくとも1つの繰り返し単位を含有させることができる。

【0026】

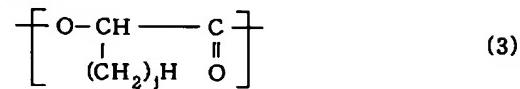
【化6】



【0027】(式中、n=1~10、m=0~10)

【0028】

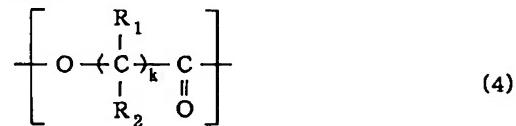
【化7】



【0029】(式中、j=1~10)

【0030】

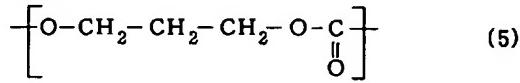
【化8】



【0031】(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。k=2~10)

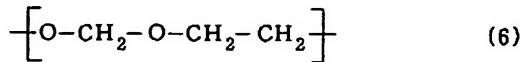
【0032】

【化9】



【0033】

【化10】



【0034】これらの式(2)乃至(6)で表わされる他の繰り返し単位を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸の単独重合体の融点を下げることができます。ポリグリコール酸の融点を下げれば、加工温度を下げることができ、溶融加工時の熱分解を低減させることができます。また、共重合により、ポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、加工性を改良することもできる。共重合体中の他の繰り返し単位の含有割合が大きくなりすぎると、ポリグリコール酸が本来有している結晶性が損われ、ガスバリア性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0035】ポリグリコール酸は、グリコール酸の脱水重結合、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重結合、グリコリドの開環重合などにより合成することができます。これらの中でも、グリコリドを少量の触媒(例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒)の存在下に、約120°Cから約250°Cの温度に加熱して、開環重合する方法によってポリグリコール酸を合成する方法が好ましい。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。

【0036】ポリグリコール酸の共重合体を合成するには、上記の各合成方法において、コモノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ビバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなど）、トリメチレンカーボネート、及び1, 3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはぐ酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせて共重合すればよい。

【0037】本発明で使用するポリグリコール酸は、JIS K-7126に準拠して温度23°Cと相対湿度(RH)80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数(PO₂)が $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが必要である。ポリグリコール酸の酸素ガス透過係数が大きすぎると、酸素ガスバリア性に優れた多層容器を得ることができない。本発明で使用するポリグリコール酸の酸素ガス透過係数は、多くの場合、 1.0×10^{-14} ～ $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ の範囲である。

【0038】本発明で使用するポリグリコール酸の溶融粘度は、温度240°C及び剪断速度100 sec⁻¹の条件下で測定したとき、好ましくは100～1500 Pa·s、より好ましくは150～800 Pa·sである。

【0039】ポリグリコール酸は、255°Cを超える温度で溶融させると、分解とそれに伴う分子量の低下、発泡が起こりやすくなる。そのため、ポリグリコール酸の溶融加工温度は、約240°Cに設定することが望ましい。240°Cでのポリグリコール酸の溶融粘度が低すぎたり、高すぎたりすると、熱可塑性ポリエステル樹脂と共に射出する際の適正な成形条件を選択することが困難になる。

【0040】本発明で使用するポリグリコール酸の融点(T_m)は、好ましくは200°C以上、より好ましくは210°C以上である。ポリグリコール酸の融点は約220°Cであり、ガラス転移温度は約38°Cで、結晶化温度は約91°Cである。ただし、これらの熱的性質は、ポリグリコール酸の分子量や共重合成分などによって変動する。

【0041】本発明では、ポリグリコール酸のニートレジンを単独で使用することができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、ポリグリコール酸に、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹

脂組成物を使用することができる。また、ポリグリコール酸には、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

【0042】2. 热可塑性ポリエステル樹脂

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリグリコール酸以外の熱可塑性ポリエステル樹脂を挙げができるが、それらの中でも、芳香族ジカルボン酸またはこれらのアルキルエステルとグリコールを主成分とする熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0043】熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合成分とする非晶性ポリエチレンテレフタレート共重合体(PETG)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体(PCTA)、及びこれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0044】PETは、融点が約255°C、ガラス転移温度が約76°C、結晶化温度が約170°Cの熱可塑性ポリエステル樹脂である。PETGは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを共重合成分とする非晶性ポリエチレンテレフタレート共重合体であり、より具体的には、PETを構成するグリコール成分であるエチレングリコールの一部を1, 4-シクロヘキサンジメタノールに置き換えたコポリエステルである。グリコール成分中の1, 4-シクロヘキサンジメタノールの割合は、30～35モル%程度である。PETGとしては、米国イーストマン・ケミカル社やスカイグリーン社などから製造販売されているものが好ましく用いられる。

【0045】PENは、融点が約256°C、ガラス転移点が約120°C、結晶化温度が約220°Cの熱可塑性ポリエステル樹脂である。PCTAは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールと、テレフタル酸及びイソフタル酸との重縮合により得られる熱可塑性飽和コポリエステルである。PCTAとしては、米国イーストマン・ケミカル社の商品名コダール・サーメックス6761(KODAR THERM X6761)などが公的に用いられる。

【0046】この他、PETにおいて、酸成分の一部をイソフタル酸やナフタレンジカルボン酸で置き換えたコポリエステル、グリコール成分の一部をジエチレングリコール等の特殊ジオールに置き換えたコポリエステルなどを使用することができる。

【0047】熱可塑性ポリエステル樹脂として、ポリグリコール酸以外の脂肪族ポリエステル、例えば、ポリ乳酸(融点=約178°C、ガラス転移温度=約53°C、結晶化温度=約103°C)等を用いることも可能である。

ただし、耐久性を要する用途には、熱可塑性芳香族ポリエスチル樹脂を用いることが好ましい。

【0048】熱可塑性ポリエスチル樹脂の固有粘度(I V値; Inherent Viscosity)は、通常0.5~1.5 g /g、好ましくは0.6~1.0 d1/g、より好ましくは0.7~0.85 d1/gである。熱可塑性ポリエスチル樹脂のIV値は、オルトクロロフェノールまたはフェノール/クロロエタン(60/40重量%)の混合溶媒に、樹脂を0.5重量%の濃度で溶解し、ASTM D4603-96に準拠し、カノンウベローデタイア1B粘度計を用いて、30°Cで測定した値(d1/g)である。

【0049】熱可塑性ポリエスチル樹脂の溶融粘度〔η〕は、温度280°C及び剪断速度100 sec⁻¹で測定したとき、好ましくは100~300 Pa·s、より好ましくは120~250 Pa·sである。

【0050】熱可塑性ポリエスチル樹脂には、必要に応じて、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カッティング剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

【0051】3. ナノコンポジット用クレー

本発明では、所望により、熱可塑性ポリエスチル樹脂に無機フィラーを添加することができるが、その中でも、ナノコンポジット用クレー(粘度鉱物)を添加することが好ましい。

【0052】ナノコンポジット用クレーとしては、ベントナイトから精製された天然のスマクタイト、主としてモンモリロナイトが好ましい。なかでも、アスペクト比が好ましくは200以上、より好ましくは300以上で、かつ、シリカ等の不純物の含有量が少ないモンモリロナイトが特に好ましい。

【0053】熱可塑性ポリエスチル樹脂に、ナノコンポジット用クレーを0.5~5重量%の割合で分散させた熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物は、クレーハイブリッド材料であり、熱可塑性ポリエスチル樹脂層の透明性を損なうことなく、耐熱性を向上させることができる。例えば、ナノコンポジット用クレーを分散させたPETを用いることにより、熱変形温度を20~30°C程度向上させることができる。

【0054】ナノコンポジット用クレーは、公知のインターカレーション法や、熱可塑性ポリエスチル樹脂との溶融混合法などにより、熱可塑性ポリエスチル樹脂中に分散させて、ハイブリッド材料とすることができる。

【0055】4. 接着剤

本発明の多層容器は、中間層のポリグリコール酸層が完全に熱可塑性ポリエスチル樹脂層の中に埋め込まれた構造を有しているため、各樹脂層間に接着剤層を設けることは必ずしも必要ではないが、層間剥離強度を高めるなどの目的で、ポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエス

ル樹脂層との間に接着剤層を介在させることができる。

【0056】接着剤としては、ポリグリコール酸と熱可塑性ポリエスチル樹脂の両方に親和性があって、これらの樹脂とともに押出または射出が可能な接着性樹脂であることが好ましい。接着剤の具体例としては、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(三菱樹脂社製モディックS525、三井化学社製アドマーQF551及びNF550など)、グリシジル基含有エチレン共重合体(日本石油化学社製レクスピールRA3150、住友化学社製ボンドファスト2Cなど)、熱可塑性ポリウレタン(クラレ社製クラミロン1195Lなど)、コポリエスチル系接着剤、ポリアミド・アイオノマー(三井デュポン製AM7926など)、ポリアクリルアミド樹脂(ローム&ハース社製XHTA)などを挙げができる。これらの接着剤の中から、共射出時の溶融粘度や各樹脂との親和性などを考慮して、最適なものを選択することが望ましい。

【0057】接着剤層の厚みは、通常1~1,000 μm、好ましくは3~500 μm、より好ましくは5~100 μmである。

【0058】5. 乾燥剤

ポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエスチル樹脂層との間に接着剤層を配置する場合、接着剤層の中に乾燥剤を含有させることができる。乾燥剤を使用することにより、多層容器の内外からの水分の侵入によるポリグリコール酸の加水分解を防ぐことができる。

【0059】乾燥剤としては、例えば、第二リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等の無機化合物；ショ糖などの有機化合物；などが挙げられるが、これらに限定されない。乾燥剤の含有量は、接着剤に対して1~40重量%程度である。乾燥剤の含有量が多すぎると、接着性が損なわれ、少なすぎると効果が小さくなりすぎる。また、乾燥剤に替えて、架橋ポリアクリル酸(塩)系やデンプン/アクリル酸塩グラフト共重合架橋物等の高吸水性樹脂を使用することもできる。

【0060】6. 多層容器

本発明の多層容器は、酸素ガスバリア性に優れたポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエスチル樹脂層とを含む多層容器である。本発明の多層容器は、多層容器の胴部及び底部において、熱可塑性ポリエスチル樹脂層が内外層を形成しており、多層容器の胴部及び底部において、少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエスチル樹脂層の中に埋め込まれており、多層容器の開口端部が熱可塑性ポリエスチル樹脂層のみから形成されており、多層容器の胴部が二軸配向されており、かつ、多層容器が93°C、20秒間の条件下でのホットフィルに耐える耐熱性を有しているものである。

【0061】図5に、本発明の多層容器の一例の断面図

を示す。多層容器51は、開口端部52、胴部、及び底部を有している。多層容器の胴部及び底部において、外層53及び内層55は、熱可塑性ポリエステル樹脂層により形成されており、中間層54は、ポリグリコール酸層により形成されている。

【0062】多層容器の開口端部52（容器の口部）は、熱可塑性ポリエステル樹脂層の単層から形成されている。したがって、ポリグリコール酸層54は、熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に完全に埋め込まれている。ポリグリコール酸は、一般に、酸素ガスバリア性や炭酸ガスバリア性に優れている。しかも、本発明では、酸素ガスバリア性が特に良好なポリグリコール酸を使用する。ところが、ポリグリコール酸は、生分解性ポリマーであり、加水分解を受けやすい。そのため、ポリグリコール酸層を他の樹脂層と組み合わせて多層容器としただけでは、開口端部から劣化しやすい。ポリグリコール酸層を熱可塑性ポリエステル樹脂層の中に埋め込むことにより、加水分解などによるポリグリコール酸層の劣化を効果的に防ぐことができる。

【0063】多層容器の底部からポリグリコール酸層54の先端部までの高さを「打ち込み高さ」と呼ぶ。この打ち込み高さは、開口端部に近い高さで、かつ、成形時に一定していることが望ましい。成形時に打ち込み高さの変動があると、多層容器の開口端部だけではなく、肩部までポリグリコール酸層がない部分の多層容器が形成され、ガスバリア性が低下する。

【0064】ポリグリコール酸層は、図5に示す1つの層だけではなく、2層以上にすることができる。代表的な多層構成としては、次のようなものがあるが、これらに限定されない。ポリグリコール酸層を「PGA」、熱可塑性ポリエステル樹脂を「ポリエステル」、接着剤層を「接着」で表す。

【0065】(1)ポリエステル/PGA/ポリエステル、(2)ポリエステル/接着/PGA/接着/ポリエステル、(3)ポリエステル/PGA/ポリエステル/PGA/ポリエステル、(4)ポリエステル/接着/PGA/接着/ポリエステル/接着/PGA/接着/ポリエステル、(5)ポリエステル/PGA/ポリエステル/PGA/ポリエステル/PGA/ポリエステル、(6)ポリエステル/接着/PGA/接着/ポリエステル/接着/PGA/接着/PGA/接着/ポリエステル。

【0066】各熱可塑性ポリエステル樹脂層は、同じ種類の熱可塑性ポリエステル樹脂で形成されていても、あるいは異種の熱可塑性ポリエステル樹脂で形成されていてよい。例えば、内層の熱可塑性ポリエステル樹脂55をニートレジンで形成し、外層の熱可塑性ポリエステル樹脂53を紫外線吸収剤や着色剤などの添加剤を配合した熱可塑性ポリエステル樹脂（樹脂組成物）で形成することができる。この他、成形層などからなるリグライ

ンド層を中間層として付加させることができる。熱可塑性ポリエステル樹脂層には、所望により、ナノコンポジット用クレーを含有させることができる。接着剤層には、所望により、乾燥剤や高吸水性樹脂を含有させることができる。

【0067】ポリグリコール酸層は、1層または2層であることが多い。ポリグリコール酸層を2層以上にすることにより、1層の場合と実質的に同じ合計厚みであっても、多層容器のガスバリア性を高めることができる。

【0068】多層容器の胴部（側壁）の全層厚みは、使用目的に応じて適宜設定することができるが、通常100μm～5mm、好ましくは150μm～3mm、より好ましくは300μm～2mm程度である。

【0069】耐熱または耐熱・耐圧用途に用いられる多層容器では、胴部の厚みを大きくする。例えば、1.5Lの耐熱ボトルや耐熱・耐圧ボトルでは、ボトルの目付けを50～60g程度とする。これに対して、無菌（アセプチック）充填用ボトルでは、常温常圧充填されるため、胴部の肉厚が薄くてもよく、1.5Lボトルでは、ボトルの目付けを40～50g程度とする。

【0070】熱可塑性ポリエステル樹脂層の合計厚みは、通常50μm～4.5mm、好ましくは100μm～2.5mm、より好ましくは200μm～1mm程度である。中間層のポリグリコール酸層の合計厚みは、通常5μm以上、好ましくは5～200μm、より好ましくは10～100μmである。ポリグリコール酸層は、1層でもよいが、2層以上に分割した、スプリットバリア層とすることもできる。ポリグリコール酸層が1層である場合、多層構成の中で、中心部よりやや外側に配置することが、充填する内容物が水物であることが多いので好ましい。接着剤層の厚みは、前述の通り、通常1～1,000μm、好ましくは3～500μm、より好ましくは5～100μmである。

【0071】多層容器の開口端部52は、蓋で栓ができるような形状に成形することができる。この開口端部52は、加熱処理して熱可塑性ポリエステル樹脂を結晶化させることができる。開口端部の結晶化は、延伸プロセス前の中間層の段階で行なうことが望ましい。共射出により、有底の多層プリフォームを成形するが、その後、この多層プリフォームの開口端部を例えば近赤外線を照射して200℃程度に加熱して結晶化させる。

【0072】多くの場合、この結晶化により球晶が生成して、開口端部は、白色不透明となる。開口端部の熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶化度は、通常25v/o 1%以上、好ましくは30v/o 1%以上である。特に熱可塑性ポリエステル樹脂としてPETを用いる場合、多層容器のガスバリア性と耐熱性を向上させる観点から、開口端部を加熱処理して結晶化させることができるものである。

【0073】多層容器の胴部は、二軸配向された状態で

熱処理して熱固定することが好ましい。特に熱可塑性ポリエチル樹脂としてPETを用いる場合などは、耐熱性を向上させるために、延伸ブロー成形時に熱処理して、胴部の二軸配向状態を熱固定することが望ましい。このような熱固定により、80°C以上でのホットフィルに耐えるだけの耐熱性が付与される。

【0074】ただし、熱可塑性ポリエチル樹脂としてPENの如き耐熱性に優れた樹脂を用いて、PEN/PGA/PEN、PEN/PGA/PEN/PGA/PENなどの層構成とした多層容器は、多層プリフォーム開口端部の加熱処理による結晶化や容器胴部または全体の熱処理による熱固定をしなくとも、ホットフィルが可能であり、紫外線バリア性、ガスバリア性にも優れた耐熱ボトルとなりうる。

【0075】本発明の多層容器の胴部は、ヘーズ値が4.0%以下の透明性を有していることが好ましい。

【0076】7. 多層容器の製造方法

本発明では、少なくともポリグリコール酸と熱可塑性ポリエチル樹脂とを共射出して有底の多層プリフォームを形成し、次いで、該多層プリフォームを二軸延伸ブロー成形して多層容器を製造する。ポリグリコール酸としては、前記式(1)で表される繰り返し単位を60重量%以上の割合で含有し、かつ、JIS K-7126に準拠して温度23°Cと相対湿度80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数が $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のガスバリア性樹脂を使用する。

【0077】多層プリフォームの製造工程では、複数台の射出シリンダを有する成形機を用いて、單一のプリフォーム金型キャビティ内に、一回の型締め動作で、1つのゲートを通して溶融した各樹脂を逐次成形法または同時成形法により共射出する。この方法により、(A)内外層が熱可塑性ポリエチル樹脂層であり、(B)少なくとも1層のポリグリコール酸層からなる中間層が熱可塑性ポリエチル樹脂層の中に埋め込まれており、(C)開口端部が熱可塑性ポリエチル樹脂層のみからなり、(D)その他の部分が3層以上の多層構成を有する有底の多層プリフォームを作製する。

【0078】逐次成形法では、溶融した各樹脂の射出シリンダからの射出のタイミングをずらして、連続的かつ交互に射出することにより、先に射出した熱可塑性ポリエチル樹脂を内外層に、後から射出したポリグリコール酸を中間層に形成させた多層プリフォームを作製する。

【0079】同時成形法では、溶融した各樹脂の射出シリンダからの射出のタイミングをずらして、先ず熱可塑性ポリエチル樹脂を射出し、途中からポリグリコール酸を射出して、両樹脂を同時に射出することにより、熱可塑性ポリエチル樹脂を内外層に、ポリグリコール酸を中間層に形成させた多層プリフォームを作

製する。

【0080】図1乃至図4に逐次成形法の具体例を示す。最初に、射出シリンダ3から熱可塑性ポリエチル樹脂5を金型1のキャビティ2内に一部射出する。熱可塑性ポリエチル樹脂5の射出を一旦停止し、キャビティ2内の溶融状態の熱可塑性ポリエチル樹脂7の中に、別の射出シリンダ4からポリグリコール酸6を射出する。ポリグリコール酸は、溶融状態の熱可塑性ポリエチル樹脂7中にポリグリコール酸層8を形成する。最後に、再び射出シリンダ3から熱可塑性ポリエチル樹脂5を射出して、金型キャビティを完全に満たすとともに、底部が熱可塑性ポリエチル樹脂によってシールされた多層プリフォームが得られる。

【0081】この逐次成形法により、熱可塑性ポリエチル樹脂、ポリグリコール酸、熱可塑性ポリエチル樹脂の順に逐次射出を行なうことにより、ポリエチル/PGA/ポリエチル/PGA/ポリエチルの層構成を有する2種5層の多層プリフォームを得ることができる。最後の熱可塑性ポリエチル樹脂の射出をゲート部のみに留めると、ポリエチル/PGA/ポリエチルの層構成を有する2種3層の多層プリフォームが得られる。

【0082】同時成形法では、一般に、2種3層の多層プリフォームが得られる。射出シリンダの数を増やしたり、成形条件を変化させなどして、これらの逐次成形法や同時成形法を様々に適用することにより、多種類の層構成を有する多層プリフォームを作製することができる。

【0083】同時成形法による多層プリフォームの成形工程においては、各々の溶融温度及び剪断速度 100 sec^{-1} で測定したポリグリコール酸の溶融粘度(η_p)に対する熱可塑性ポリエチル樹脂の溶融粘度(η_t)の比(η_t/η_p)が1以下となるように、共射出時の各樹脂の溶融粘度を制御することが望ましい。

【0084】同時成形法により共射出成形して多層プリフォームを成形する工程では、例えば、2種類の樹脂が金型キャビティ内を層状に流動するが、溶融状態にある両樹脂の溶融粘度を制御することにより、熱可塑性ポリエチル樹脂が内外層に、ポリグリコール酸が中間層(芯層)になるようにする。そのため、熱可塑性ポリエチル樹脂の溶融粘度がポリグリコール酸の溶融粘度以下となるように制御することが望ましい。溶融粘度比(η_t/η_p)は、好ましくは0.3以上、1未満である。好ましい溶融粘度比に調整するために、各樹脂の種類や溶融温度(射出温度)を制御する。

【0085】熱可塑性ポリエチル樹脂がPETである場合には、共射出成形時の樹脂温度は、通常、265~290°Cである。一方、ポリグリコール酸の場合は、共射出成形時の樹脂温度は、通常、225~260°Cである。これの各樹脂温度の範囲内で、各樹脂の溶融粘度

が前記関係となるように制御することが好ましい。

【0086】次に、多層プリフォームの開口端部を加熱処理して熱可塑性ポリエチル樹脂層を結晶化させることが好ましい。有底の多層プリフォームの開口端部は、熱可塑性ポリエチル樹脂単層構造を有しており、耐熱性やガスバリア性が不充分であることが多い。そのため、多層プリフォームを延伸ブロー成形する前に、例えば、赤外線を照射して開口端部を200°C程度に加熱して、結晶化させることが望ましい。結晶化後の開口端部の熱可塑性ポリエチル樹脂の結晶化度は、通常25%以上、好ましくは30%以上である。

【0087】ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの高ガラス転移温度を有する樹脂を射出成形して口部ピースを作り、この口部ピースを多層プリフォームの開口端部にインサート成形して、多層容器の口部の耐熱性を向上させる方法も採用することができる。

【0088】多層プリフォームは、延伸ブロー成形される。延伸ブロー成形工程では、多層プリフォームを延伸可能な温度に調整した後、ブロー成形用金型キャビティ内に挿入し、空気などの加圧流体を吹き込んで延伸ブロー成形を行なう。延伸ブロー成形は、ホットパリソン方式またはコールドパリソン方式のいずれかの方式により行なうことができる。ここで、パリソンとは、プリフォームのことを意味している。

【0089】予備加熱後、延伸温度に加熱された有底の多層プリフォーム内に圧縮空気などの加圧流体を吹き込んで膨脹延伸させる。一般に、延伸倍率は、軸方向には1.5～3倍、周方向には3～5倍程度である。ブローラー比（全延伸倍率）は、延伸ブロー成形用器（ブロー成形ボトル）の種類により若干差があるが、一般的のブロー成形ボトルでは6～9倍、耐圧ボトルでは8～9.5倍、耐熱ボトルでは6～7.5倍、大型ボトルでは7～8倍程度である。

【0090】延伸ブロー成形は、結晶性樹脂の場合には、一般に、樹脂のガラス転移温度以上、結晶化温度以下の温度範囲で行われる。熱可塑性ポリエチル樹脂がPETGのような非晶性樹脂の場合には、明確な結晶化温度や融点は見られないため、樹脂のガラス転移温度（PETGは約81°C）以上、溶融温度（PETGは約180°C以上）以下の温度で延伸ブロー成形する。

【0091】熱可塑性ポリエチル樹脂がPETの場合、そのガラス転移温度以上、結晶化温度以下の温度範囲、好ましくは80～170°Cの温度で、多層プリフォームに圧縮空気を吹き込み、その際、延伸ロッドを挿入して、軸（縦）方向及び周（横）方向に二軸延伸させる。中間層のポリグリコール酸のガラス転移温度は、約38°Cであり、内外層の熱可塑性ポリエチル樹脂の延伸に追従して容易に延伸される。

【0092】延伸ブロー成形工程において、金型温度を100°C以上の温度に加熱しておいて、延伸ブロー成形

と同時に、二軸配向された多層容器の胴部の熱固定を行なうことが好ましい。この高温の金型内の熱処理により、二軸配向された状態が熱固定され、同時に熱可塑性ポリエチル樹脂層の結晶化が進行する。熱処理により、延伸ブロー成形工程で生じた内部歪みが緩和され、配向結晶化が促進される。この胴部の配向結晶は、開口端部の加熱処理で生じる大きい球晶とは異なり、胴部は配向結晶化が促進されても透明性を保持している。熱固定後の胴部側壁の結晶化度は、通常28%以上となる。

【0093】特に熱可塑性ポリエチル樹脂としてPETを用いる場合には、熱固定を行なうことが、耐熱性を向上させる上で望ましい。ホットフィルに適した耐熱性の多層容器を製造する場合には、ホットフィル時の容器の熱収縮・変形を防止するために、延伸ブロー成形用金型の温度を100°C以上に昇温し、延伸ブロー成形と同時に、金型内で熱処理（熱固定）する。その具体的な金型温度は、100～165°Cであり、一般耐熱容器の場合は145～155°C、高耐熱容器の場合には、160～165°Cの範囲とすることが好ましい。熱処理時間は、多層容器の厚みや熱処理温度により変動するが、通常1～30秒間、好ましくは2～20秒間である。

【0094】熱処理を金型内で行う方法としては、1個の金型で延伸ブロー成形と熱固定を行なう1モールド方式、1次延伸ブロー成形した多層容器を取り出し、熱固定した後、二次金型で二次延伸ブロー成形する2段ブロー方式、その他オープンブロー方式等が適宜適用することができる。延伸ブロー成形時に熱処理を行なった場合には、充分に冷却した後、金型内から多層容器を取り出す。

【0095】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各種物性及び特性の測定法や評価法は、次のとおりである。

【0096】(1) 溶融粘度(η)

試料として、各樹脂の厚み約0.2mmの非晶シートを作製し、150°Cで5分間加熱して結晶化させたものを用い、東洋精機（株）のキャビログラフ1C（ダイ=1mmφ×10mmL）用いて、ポリグリコール酸の場合は樹脂温度240°C、PETの場合は280°Cの温度で、剪断速度100sec⁻¹の条件下で測定した。

【0097】(2) ガラス転移温度、結晶化温度、及び融点

ガラス転移温度、結晶化温度、及び融点は、JIS K-7121に準拠して、パーキンエルマー社製DSC7を用いて測定した。昇温速度及び降温速度とも20°C/分とした。

【0098】(3) 結晶化度

多層容器の結晶化部分から約5gの試料を切り取り、精秤した。この試料を島津製作所製の密度測定装置AccuPy

c 1330に挿入して密度を測定した。この装置は、ヘリウムガスを用いて体積を測定するもので、前述の重量を入力することにより、自動的に密度が表示される。この密度の測定値に基づいて、結晶化度を算出した。測定温度は、23°Cである。

【0099】(4) 酸素ガス透過係数

JIS K-7126に準拠して、温度23°Cと80%RHの条件下で測定した。Modern Controls社製Oxtran 2/20を用いて測定した。

【0100】(5) 多層容器の酸素透過率

容量1500m¹の多層容器を使用して、測定温度20°Cで、容器の内側を100%RH(相対湿度)とし、外側を65%RHとし、Modern Controls社製Oxtran-100を用いて多層容器の酸素透過率を測定した。

【0101】(6) 成形加工性

共射出成形時に中間層の打ち込み高さ(ボトル底部からのポリグリコール酸層の先端部までの高さ)の変動がないか否かなどを観察して、以下の基準で評価した。

A: 成形加工性に優れている、

B: 並の加工性を示す、

C: 成形加工性が劣っている。

【0102】(7) 耐熱性

多層容器に80°Cの热水を充填(ホットフィル)し、1分間放置して、多層容器の開口端部及び容器本体の変形や収縮の状況を観察し、以下の基準で評価した。

A: 变形や収縮がない、

B: 变形または収縮がある。

【0103】(8) 透明性

多層容器の胴部を切り取って、そのヘーズ値を測定し、以下の基準で評価した。

A: ヘーズ値が4.0%以下、

B: ヘーズ値が4.0を超えて、5.0%以下、

C: ヘーズ値が5.0%を超える。

【0104】[実施例1] ポリグリコール酸として、温度240°C、剪断速度100sec⁻¹で測定した溶融粘度(η_p) 500Pa·sのホモポリマー(ガラス転移温度=38°C、融点=221°C、結晶化温度=91°C)を用いた。このポリグリコール酸の酸素ガス透過係数(PO_2)は、 $2.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s sec} \cdot \text{cmHg}$ であった。このポリグリコール酸の炭酸ガス透過係数(PCO_2)は、 $8.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であった(GLサイエンス社製、フィルム両面加温ガス透過測定装置を用いて測定)。

【0105】熱可塑性ポリエステル樹脂として、温度280°C、剪断速度100sec⁻¹で測定した溶融粘度

(η_t) 190Pa·sのPET(IV値=0.8dL/g、ガラス転移温度=75°C、融点=252°C、結晶化温度=150°C)を用いた。

【0106】これらの樹脂を予備乾燥して充分に水分を

除去した後、2種5層用共射出成形機(日精ASB-250T改造品)を使用して、内外層(PET)側の射出シリンダ先端部温度280°C、中間層(ポリグリコール酸)側射出シリンダ先端部温度240°C、合流するホットランナーブロック部265°Cに設定し、逐次成形法により、金型キャビティ内に共射出成形し、開口端部がPET単層構造を有し、胴部及び底部では、中間層のポリグリコール酸層がPET層に埋め込まれた多層構造の有底プリフォームを作製した。層構成は、PET/PGA/PET/PGA/PETの5層構成とした。

【0107】この多層プリフォームの開口端部を赤外線照射により200°Cに加熱して、結晶化させた。次いで、ホットパリソン方式で、樹脂温度160°Cで、延伸ブロー成形用金型のキャビティ内で圧縮空気を吹き込み、延伸倍率(ブロー比)約6倍(軸方向=約2倍、周方向=約3倍)で延伸ブロー成形を行なった。金型の温度を160°Cに加熱しておき、延伸ブロー成形時に多層容器を5秒間熱処理して、胴部を含む全体を熱固定した。

【0108】その後、圧縮空気を内部冷却用の5°Cに温調された冷却空気に切り替えて、20秒間を流した後、直ちに、多層容器を金型から取り出し、除冷して、内容積が1500m¹で、PET/PGA/PET/PGA/PETの層構成を有し、開口端部がPET単層で、胴体及び底部がポリグリコール酸層で、かつ、ポリグリコール酸層がPET層中に埋め込まれた構造の多層容器を得た。

【0109】プリフォームの重量は、約50gであった。多層容器胴部の全層厚みは、330μmで、内外層及び中間層のPET層の合計厚みは300μmで、ポリグリコール酸層の厚みは、各層15μm、合計で30μmであった。多層容器の開口部の結晶化度は、31~31.1%以上であった。

【0110】[実施例2] 実施例1において、共射出によるプリフォーム成形時に、PETの射出をゲート部にのみ溜める条件を採用したこと以外は、実施例1と同様にして、外層側よりPET(100μm)/PGA(30μm)/PET(200μm)の層構成を有し、開口端部がPET単層、胴体及び底部がポリグリコール酸層であった、かつ、ポリグリコール酸層が内外のPET層中に埋め込まれた構造の多層容器を得た。プリフォームの重量は、約50gであった。多層容器胴部の全層厚みは、330μmで、内外層のPET層の合計厚みは、300μm、ポリグリコール酸層の厚みは、30μmであった。

【0111】[比較例1] 実施例2において、ポリグリコール酸に代えてMXD6ナイロン(三菱ガス化学製:P-6001、融点=243°C、ガラス転移温度=75°C、結晶化温度=163°C、MI=7g/10分)を使用したこと以外は、実施例2と同じ方法で多層容器を成

形した。ただし、内外層(PET)側射出シリンダ先端部温度280°C、中間層(MXD6ナイロン)側射出シリンダ先端部温度260°C、合流するホットランナーブロック部270°Cに設定した。プリフォームの重量は、約50gであった。多層容器胴部の全層厚みは、330μmで、内外層のPET層の合計厚みは、300μmで、MXD6ナイロン層の厚みは、30μmであった。

【0112】[比較例2]実施例2において、ポリグリコール酸に代えてEVOH樹脂(日本合成化学製:DC3212、融点=183°C、ガラス転移温度=61°C、結晶化温度=160°C、MI=12g/10分)を使用したこと以外は、実施例2と同じ方法で多層容器を成形した。ただし、内外層(PET)側射出シリンダ先端部温度270°C、中間層(EVOH)側射出シリンダ先端部温度200°C、PETとEVOHが合流するホットランナーブロック部260°Cに設定した。プリフォームの重量は、約50gで、容器胴部の合計厚みは、330μmで、内外層のPET層の合計厚みは、300μmで、EVOH層の厚みは、約30μmであった。

【0113】[比較例3]実施例2において、プリフォームの開口端部の結晶化処理及び延伸ブロー成形時における金型内の熱処理を行わなかったこと以外は、実施例2と同様の方法で多層容器を成形した。プリフォームの重量は、約50gであった。多層容器胴部の全層厚み

は、330μmで、内外層のPET層の合計厚みは、300μmで、ポリグリコール酸層の厚みは、30μmであった。

【0114】[実施例3]実施例1において、PETに代えてポリエチレンナフタレート(PEN)ホモポリマー(融点=265°C、ガラス転移温度=120°C、結晶化温度=220°C)を使用したが、プリフォーム開口端部の結晶化及び金型内の容器胴部の熱固定は行わなかった。その他は、実施例1と同様にして多層容器を作製した。この多層容器は、ホットフィルに耐えるだけではなく、ボイルにも耐える優れた耐熱性と酸素ガスバリアを有するものであった。

【0115】[実施例4]実施例1において、PETに代えて、ANTEC2000pp-2412開示の方法に準拠したPET/クレーナノコンポジット(ナノコンポジット用クレーを3重量%含有するPET)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして多層容器を作製した。得られた多層容器は、酸素透過率は実施例1の多層容器より若干上回り、さらに、ホットフィルに耐えるだけではなく、ボイルにも耐える優れた耐熱性と酸素ガスバリアを有するものであった。

【0116】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
容器胴部側壁 層構成 厚み(μm) PET層(計) 他の層(計)	PET/PGA/PET/PGA/PET 330 300(3層) 30(2層)	PET/PGA/PET 330 300(2層) 30(1層)	PEN/PGA/PEN 330 300(2層) 30(1層)	PET/MXD6/PET 330 300(2層) 30(1層)	PET/EVOH/PET 330 300(2層) 30(1層)	PET/PGA/PET 330 300(2層) 30(1層)
延伸倍率(倍) ブロー比 軸方向 周方向	約6 約2 約3	約6 約2 約3	約6 約2 約3	約6 約2 約3	約6 約2 約3	約6 約2 約3
開口端部 熱処理 結晶化度(vol.%)	あり ≥30	あり ≥30	なし -	あり ≥30	あり ≥30	なし -
熱固定 (145°C/10sec)	あり	あり	なし	あり	あり	なし
酸素透過率 (cc/bottle·day)	0.005	0.007	0.004	0.03	0.01	0.005
成形加工性	A	A	A	B	C	A
耐熱性 93°C/20秒間の ホットフィル	A	A	A	A	A	B
透明性	A	B	A	C	C	A

【0117】中間層にEVOH層を配置した多層容器(比較例2)は、成形条件下で樹脂の流動特性が悪く、延伸特性が不良で、EVOH層の厚み分布のばらつき、打ち込み高さの変動による外観不良や熱安定性に難があり、成形加工性が難しかった。実施例1の多層容器で

は、中間層を2層に分けてスプリットバリアにしたため、多層容器の酸素透過率が向上している。

【0118】上記実施例は、ホットバリソン方式を採用しているが、コールドバリソン方式でも、実施例1及び実施例2の層構成で同様な良好な結果が得らることが確

認された。実施例3の多層容器では、熱可塑性ポリエスチル樹脂としてPENを用いているため、開口端部の結晶化及び金型内の容器胴部の熱処理を行なわなくても、ボイル処理にも耐える耐熱性のある延伸ブロー容器が得られた。

【01,19】

【発明の効果】本発明によれば、ガスバリア性、耐熱性、成形加工性、透明性、耐久性に優れた多層容器との製造方法が提供される。本発明の多層容器は、高い酸素ガスバリア性及び炭酸ガスバリア性を有しており、各種ボトル、広口びん、カップ等の形状で使用することができる。本発明の多層容器は、ホットフィルに耐える耐熱性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】共射出成形法を示す断面図である。

【図2】共射出成形法を示す断面図である。

【図3】共射出成形法を示す断面図である。

【図4】共射出成形法を示す断面図である。

【図5】本発明の多層容器の一例の断面図である。

【符号の説明】

1 : 金型

2 : キャビティ

3 : 射出シリンダ

4 : 射出シリンダ

5 : 热可塑性ポリエステル樹脂

6 : ポリグリコール酸

7 : 热可塑性ポリエステル樹脂層

8 : ポリグリコール酸層

51 : 多層容器

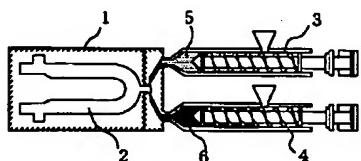
52 : 開口端部

53 : 外層

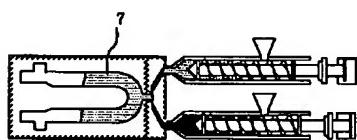
54 : 中間層

55 : 内層

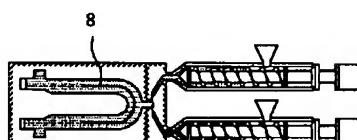
【図1】



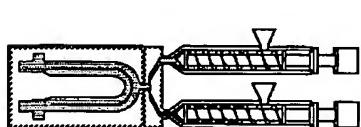
【図2】



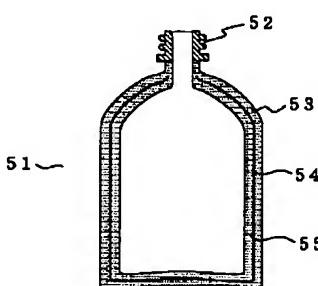
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

B 65 D 1/09
// B 29 K 67:00
B 29 L 9:00
22:00

識別記号

F I

B 29 K 67:00
B 29 L 9:00
22:00
B 65 D 1/00

テクニカル(参考)

B

C

(4) 03-136657 (P2003-%今毅

(72)発明者 加藤 公文 F ターム(参考) 3E033 AA02 AA04 AA08 BA17 BA30
茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉 BB08 CA07 CA16 CA18 DA03
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター DB01 FA03 GA02
内 4F100 AC03A AC03C AC05C AK41A
AK41C AK41D AK41E AK42A
(72)発明者 松庫 義弘 AK42C AK42E AK54B AL05A
茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉 BA01A BA02 BA03 BA05
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター BA06 BA10A BA10C CA30
内 CB00 DA01 DA04 DA05 DA06
EH36 EJ38 GB16 JA11A
JB16A JB16C JB16E JD02B
JD03B JJ03 JL00 JL01
JN01 JN30
4F208 AA24 AA24A AA25 AA26
AB01 AB11 AE10 AG03 AG07
AG22 AG23 AH55 LA02 LA04
LA08 LB01 LG06 LG16 LG18
LG28 LH08 LH10 LN29 LW01
LW07